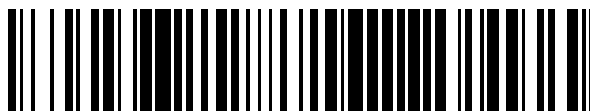


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 147**

51 Int. Cl.:

C08F 112/14 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2013 PCT/EP2013/002018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15003725**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2013 E 13735203 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3019541**

54 Título: **Polímeros electroactivos, procedimiento de fabricación de los mismos, electrodo y uso de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HÄUPLER, BERNHARD y
SCHUBERT, ULRICH, SIGMAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 703 147 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros electroactivos, procedimiento de fabricación de los mismos, electrodo y uso de los mismos.

5 La presente invención se refiere a polímeros electroactivos y a un procedimiento de fabricación de los mismos. Los polímeros se pueden utilizar para la fabricación de electrodos que se pueden utilizar en diferentes dispositivos de almacenamiento de energía tales como baterías. Los dispositivos para el almacenamiento de energía que contienen los compuestos poliméricos de esta invención como material de electrodo activo pueden diseñarse para altas tensiones y poseen alta eficiencia, alta densidad de potencia y larga vida útil.

Polímeros orgánicos, tales como las poliimidas, se conocen como componentes en dispositivos de almacenamiento de energía.

10 Polímeros de ftalimida se pueden utilizar como materiales de envasado para componentes eléctricos (documento WO 2011078321).

Copolímeros que comprenden unidades de ftalimida se pueden utilizar como material activo en paneles solares (documento CN 101826599).

15 Se proponen polímeros que contienen ftalimida como materiales separadores en componentes electroquímicos (documentos WO 2013009750, WO 2012161180, CN 102522528, CN 102383222, WO 2012027917, JP 2011060560, JP 2010146839, CN 101752539). No existe divulgación sobre el uso de estos materiales como componentes electroactivos.

El documento US-A-2010/0167129 describe el uso de polímeros que contienen ftalimida como interfaz de electrolito sólido (SEI) en baterías de iones litio. Estos polímeros se utilizan para proteger las baterías frente a daños por calor.

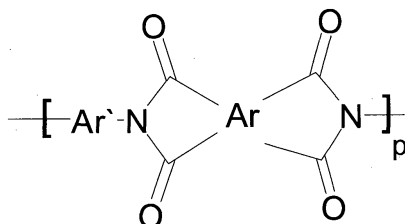
20 Polímeros que contienen poliimida se proponen como aglutinantes para fines generales, incluidos los aglutinantes para electrodos (JP 2012-129068). No existe divulgación sobre el uso de estos materiales como componentes electroactivos.

25 También se describe el uso de polímeros que contienen poliimida como aditivos aglutinantes en baterías secundarias (documentos WO 2013/002369, JP 2012-256542, JP2012-252841, JP5099394, US 2012/0315537, WO 2012/170789, JP2012-238396, JP 2012-209219, JP 2012-204203, WO 2012/132396, WO 2012/132059, WO 2012/132060, WO2012/115093, US 2012/0196184, WO 2012/017738, US 2011/0311871, JP 2011-216320, JP 2011-187169, WO 2011/068097, JP 2011-009129, US 2010/0330424, JP 2010-205609, JP2010-73572, US 2009/0246632, EP 2104175, WO 2008/117236, US 2008/0057396, JP 2004-247233 y WO1998035397). No existe divulgación sobre el uso de estos polímeros para el almacenamiento de energía eléctrica.

30 Resinas híbridas que contienen dióxido de silicio que contienen ftalimida se proponen como material de electrodo en baterías secundarias. Los polímeros se utilizan como resinas aglutinantes para las partículas de dióxido de silicio (documentos JP 2011-086427, WO 2011/045907, JP 2011-076743, JP 2009-245773, JP 2009-076373, US 2009/0087731).

35 También se conoce el uso de polímeros que contienen poliimida como ánodo activo o material de cátodo en baterías secundarias orgánicas (documentos WO 2012/141532, US 2011/0217577, WO 2012/170789, WO 2009/113585, WO 2011/071106, US 2011/0076534, JP2011-060559, JP 2008-282550, WO 2012/147930, CN 102683744). El documento US 4898915 describe un copolímero preparado a partir de N-(4-venilfenil)ftalimida con acrilato de metilo. Dicho polímero se utiliza como agente anti-estático o agente espesante.

40 Poliimidas convencionales contienen las unidades de polímero en la cadena principal del polímero. Una poliimida típica del tipo convencional se representa por la fórmula



en donde Ar es un grupo aromático tetravalente, Ar' es un grupo aromático divalente y p es un número entero que indica el número de unidades recurrentes y, por lo tanto, la longitud de la cadena principal del polímero.

5 Por lo tanto, en poliimidas convencionales, la unidad activa está en la cadena principal del polímero. La selección de un potencial redox predeterminado es difícil ya que, en general, solo se utiliza un tipo de monómeros en la fabricación de la poliimida. Además, estas poliimidas son difíciles de fabricar. En general, es necesaria una síntesis multi-etapa partiendo de una condensación de los ácidos tetracarboxílicos aromáticos con diaminas aromáticas y dando como resultado un ácido amidocarboxílico no completamente condensado. Esto, en general, se procesa y después se realiza la condensación final a la poliimida. La poliimida final a menudo no es más soluble y es difícil de procesar. Experimentos han demostrado que la capacidad de estas poliimidas como materiales activos está muy por debajo de la capacidad teóricamente posible.

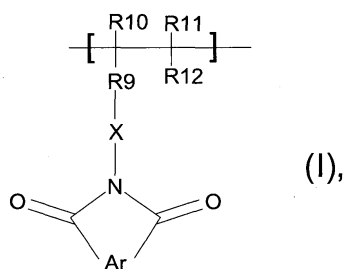
Estos polímeros que contienen grupos poliimida son especialmente aplicables como material de electrodo activo en redox en ánodos o cátodos.

15 Los polímeros son fáciles de preparar a partir de materiales de partida de fácil acceso. El potencial redox de los polímeros de esta invención se puede adaptar a un valor predeterminado eligiendo monómeros con una sustitución apropiada. Además, los polímeros de esta invención tienen una alta capacidad y muestran una larga vida útil.

Un objetivo de esta invención es la provisión de polímeros que sean adecuados como materiales redox-activos en aplicaciones de almacenamiento de energía y que se distinguen de los materiales de la técnica anterior por una alta capacidad redox, una larga vida útil.

20 Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de polímeros de imida redox-activos que sea fácil de implementar y que dé como resultado polímeros con altos rendimientos.

La presente invención se refiere a un electrodo que comprende un material eléctricamente conductor en combinación con compuestos oligoméricos o poliméricos que comprenden al menos dos unidades estructurales de fórmula I en calidad de material redox-activo



25 en donde Ar es un radical aromático carbocíclico o un radical aromático heterocíclico, estando los dos átomos de carbono del carbonilo unidos a dos átomos de carbono del anillo del grupo Ar que forman, junto con el átomo de nitrógeno de la imida, un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros,

30 X es un grupo divalente seleccionado de -CR¹R²-, -CO-, -SiR³R⁴-, -P(O)R⁵-, -P(O)(OR⁶)-, -PR⁷-, -P(OR⁸)-, -S(O)- o -S(O)₂-,

R¹ a R⁸, independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o heteroarilo,

R⁹ es un grupo hidrocarbonado divalente o un enlace covalente, y

R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₆ o R¹⁰ y R¹¹ o R¹⁰ y R¹², junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo cicloalifático o un sistema alifático bicíclico.

35 El término "oligomérico", tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, se refiere a compuestos con un bajo grado de polimerización, es decir, un número de unidades recurrentes de fórmula I entre dos y diez.

El término "polimérico", tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, se refiere a compuestos con un mayor grado de polimerización, es decir, un número de unidades recurrentes de fórmula I por encima de diez.

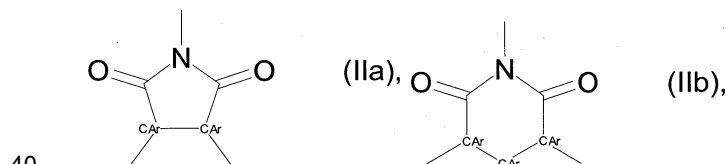
40 Ar es un grupo hidrocarbonado carbocíclico-aromático no sustituido o sustituido, o un grupo heterocíclico-aromático no sustituido o sustituido. Ar tiene al menos un núcleo aromático.

Los grupos Ar carbocíclico-aromáticos son grupos con uno o más núcleos carbocíclicos-aromáticos, con preferiblemente uno, dos, tres, cuatro o cinco anillos aromáticos carbocíclicos. Los anillos aromáticos pueden formar

un sistema condensado o pueden estar conectados a través de un enlace covalente y/o a través de grupos puente, tales como oxígeno, carbonilo, azufre o metileno, entre sí. Ejemplos de grupos carbocíclico-aromáticos son fenileno (o-, m- o p-fenileno), naftileno, antraceniilo o perilenileno.

- 5 Los grupos Ar heterocíclico-aromáticos son grupos con uno o más anillos heterocíclico-aromáticos, que llevan preferiblemente uno o dos heteroátomos en el anillo seleccionados del grupo de nitrógeno, oxígeno o azufre, o combinaciones de los mismos. Los anillos aromáticos pueden formar un sistema condensado o pueden conectarse a través de un enlace covalente y/o a través de grupos puente, tales como oxígeno, carbonilo, azufre o metileno, entre sí. Ejemplos de grupos heterocíclico-aromáticos son pirrol, furano, tiofeno, piridina, pirano, pirazina, pirimidina, piridazina, triazinas, tiopirano, indol y biperidina.
- 10 Los grupos Ar carbocíclico-aromáticos o heterocíclico-aromáticos pueden contener, además de anillos aromáticos, anillos saturados no aromáticos o etilénicamente insaturados. Estos anillos pueden reasociarse con los anillos aromáticos o se conectan con los anillos aromáticos a través de enlaces covalentes o a través de grupos puente, o forman junto con los anillos aromáticos un sistema bicíclico o policíclico.
- 15 Estos grupos carbocíclicos- o heterocíclicos-aromáticos están no sustituidos o llevan uno o más sustituyentes, preferiblemente uno o dos sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes son alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, hidroxialquilo, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, aralquilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, amino, nitro, ciano, hidroxilo, hidrocarburo-carbonilo, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico, amida de ácido sulfónico, nitrilo o átomos de halógeno, o combinaciones de dos o más de estos grupos o átomos.
- 20 Un grupo alquilo tal como se utiliza en esta memoria descriptiva puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Un grupo alquilo tiene típicamente de uno a treinta átomos de carbono, preferiblemente de uno a veinte átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, pentilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo o eicosilo. Se prefieren grupos alquilo con uno a seis átomos de carbono.
- 25 Un grupo alquenilo, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Un grupo alquenilo tiene típicamente de dos a treinta átomos de carbono, preferiblemente de dos a veinte átomos de carbono. Grupos alquenilo tienen típicamente un doble enlace etilénicamente insaturado, estando saturada la porción restante del grupo. Son posibles dos o más dobles enlaces etilénicamente insaturados, pero menos preferidos. Preferiblemente, el doble enlace etilénicamente insaturado está en la posición alfa del grupo alquenilo. Ejemplos de grupos alquenilo son vinilo, alilo, propenilo, isopropenilo, n-butenilo, sec.-butenilo, pentenilo, n-hexenilo, n-heptenilo, 2-etilhexenilo, n-octenilo, n-nonenilo, n-decenilo, n-undecenilo, n-dodecenilo, n-tridecenilo, n-tetradecenilo, n-pentadecenilo, n-hexadecenilo, n-heptadecenilo, n-octadecenilo, n-nonadecenilo o eicosenilo. Se prefieren los grupos alquenilo con dos y tres átomos de carbono, los más preferidos son vinilo y especialmente alilo.
- 30 Un grupo alquinilo, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Un grupo alquinilo tiene típicamente de dos a treinta átomos de carbono, preferiblemente de dos a veinte átomos de carbono. Grupos alquinilo tienen típicamente un triple enlace etilénicamente insaturado, estando saturada la porción restante del grupo. Son posibles dos o más triples enlaces etilénicamente insaturados, pero menos preferidos. Preferiblemente, el triple enlace etilénicamente insaturado está en la posición alfa del grupo alquinilo. Ejemplos de grupos alquinilo son etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, n-hexinilo, n-heptinilo, 2-etilhexinilo, n-octinilo, n-noninilo, n-decinilo, n-undecinilo, n-dodecinilo, n-tridecinilo, n-tetradecinilo, n-pentadecinilo, n-hexadecinilo, n-heptadecinilo, n-octadecinilo, n-nonadecinilo o eicosinilo. Se prefieren los grupos alquinilo con dos átomos de carbono.
- 35 Un grupo alcoxi, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, puede tener una porción alquilo que es de cadena lineal o ramificada. Un grupo alcoxi tiene típicamente de uno a treinta átomos de carbono, preferiblemente de uno a veinte átomos de carbono en la porción alquilo. Ejemplos de grupos alcoxi son metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec.-butoxi, terc.-butoxi, pentiloxi, n-hexiloxi, n-heptiloxi, 2-etilhexiloxi, n-octiloxi, n-noniloxi, n-deciloxi, n-trideciloxi, n-tetradeciloxi, n-pentadeciloxi, n-hexadeciloxi, n-octadeciloxi o eicosiloxi. Se prefieren los grupos alcoxi con uno a seis átomos de carbono en la porción alquilo.
- 40 Un grupo cicloalquilo, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, es típicamente un grupo cíclico con cinco, seis o siete átomos de carbono del anillo que puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alquilo o en donde dos grupos alquilo, junto con los átomos de carbono del anillo al que están unidos forman otro anillo carbocíclico. Un ejemplo de un grupo cicloalquilo es ciclohexilo.
- 50

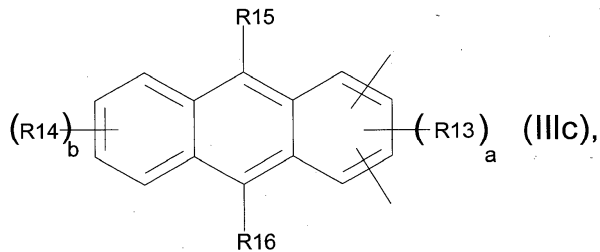
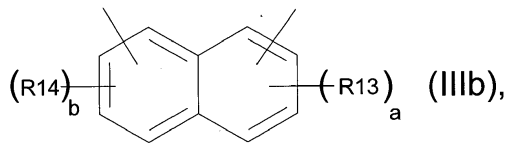
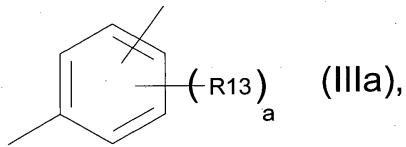
- 5 Un grupo cicloalcoxi, tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, es típicamente un grupo cíclico con cinco, seis o siete átomos de carbono del anillo, uno de los cuales está unido covalentemente a un átomo de oxígeno. Los átomos de carbono del anillo del grupo cicloalcoxi pueden estar sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo, o dos grupos alquilo, junto con los átomos de carbono del anillo a los que están unidos, pueden formar otro anillo carbocíclico. Un ejemplo de un grupo cicloalcoxi es ciclohexiloxi.
- Grupos arilo, tal como se utilizan en esta memoria descriptiva, se han definido anteriormente al comentar el grupo Ar. Ejemplos de grupos arilo son aquellos con seis o diez átomos de carbono en el o los anillos, tales como penilo o naftilo.
- 10 Grupos ariloxi, tal como se utilizan en esta memoria descriptiva, son grupos de fórmula Ar-O-, en donde Ar se ha definido arriba. Ejemplos de grupos ariloxi son aquellos con seis o diez átomos de carbono en el o los anillos, tales como peniloxi o naftiloxi.
- Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo. Este grupo puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno.
- 15 Un ejemplo de un grupo aralquilo es benciloxi. Este grupo puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno.
- Un ejemplo de un grupo amida de ácido carboxílico es amida de ácido carboxílico, N-(alquil C₁₋₄)-amida de ácido carboxílico o N,N-(alquil C₁₋₄)-diamida de ácido carboxílico.
- Un ejemplo de un grupo amida de ácido sulfónico es amida de ácido sulfónico, N-(alquil C₁₋₄)-amida de ácido sulfónico o N,N-(alquil C₁₋₄)-diamida de ácido sulfónico.
- 20 Ejemplos de grupos hidroxialquilo son 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxipropilo. Estos grupos pueden estar sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno.
- Ejemplos de grupos hidrocarboncarbonilo son alquilcarbonilo o arilcarbonilo, preferiblemente -(alquil C₁₋₄)carbonilo. Estos grupos pueden estar sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo o con átomos de halógeno.
- 25 Un ejemplo de un grupo éster de ácido carboxílico es éster alquílico C₁-C₄ del ácido carboxílico, preferiblemente el éster metílico del ácido carboxílico.
- Un ejemplo de un grupo éster de ácido sulfónico es éster alquílico C₁-C₄ del ácido sulfónico, preferiblemente el éster metílico del ácido sulfónico.
- Halógeno, tal como se utilizan en esta memoria descriptiva, es flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefieren cloro y bromo, especialmente preferido es cloro.
- 30 Se prefieren compuestos oligoméricos o poliméricos, en donde Ar es un radical aromático carbocíclico que tiene uno a seis anillos aromáticos que están conectados mediante enlaces covalentes o a través de grupos puente divalentes o que están condensados entre sí y cuyos radicales aromáticos están no sustituidos o están sustituidos con uno o más de alquilo, alcoxi, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo, hidrocarboncarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, nitro, hidroxilo, halógeno, o en donde dos sustituyentes alquilo adyacentes pueden formar un sistema de anillo, o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman un anillo de imida de cinco miembros o de seis miembros.
- 35 Son muy preferidos compuestos oligoméricos o poliméricos, en los que el grupo imida de cinco miembros es un grupo de fórmula IIa y el grupo imida de seis miembros es un grupo de fórmula IIb, siendo los átomos de CAr átomos de C que forman parte de un anillo aromático carbocíclico o parte de un anillo aromático heterocíclico



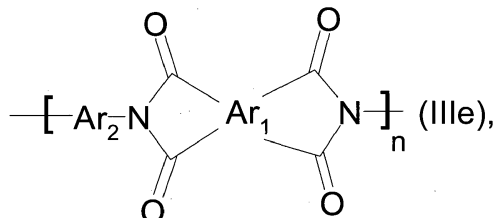
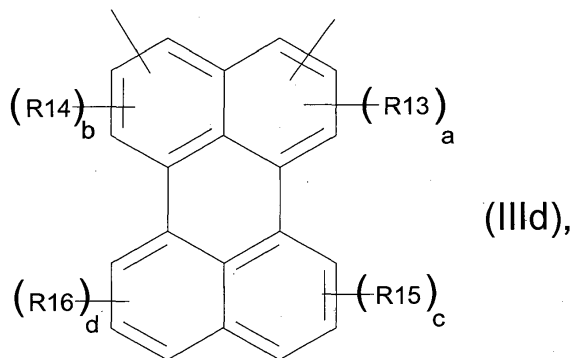
Los más preferidos son compuestos oligoméricos o poliméricos, en donde Ar es fenileno, naftileno, antraceniлено o un sistema aromático condensado que comprende al menos cuatro anillos aromáticos carbocíclicos, cuyos grupos

Ar no están sustituidos o están sustituidos con uno a cuatro grupos seleccionados de alquilo, alcoxi, hidrocarburo, carboxilo, éster carboxílico, nitro y/o halógeno, o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman uno o más anillos de imida además del anillo de imida de fórmula I.

5 Los más preferidos son compuestos oligoméricos o poliméricos, en donde Ar es un grupo de fórmula IIIa, IIIb, IIIc, III d o IIIe



10



15 en donde el enlace covalente en el grupo IIIa está en la posición 2, 3 o 4 con relación al otro enlace covalente, los enlaces covalentes en el grupo IIIb están en la posición 1, 2 o en la posición 2, 3 o en la posición 1,8, los enlaces covalentes en el grupo IIIc están en la posición 1, 2 o en la posición 2, 3, los enlaces covalentes en el grupo III d están en la posición 1, 2 o en la posición 3, 4,

- los grupos imida, junto con dos átomos de carbono en el anillo en Ar₁, forman cada uno un anillo de cinco miembros o de seis miembros,
R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, alcoxi, cicloalquilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, hidrocarbonarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, nitro, hidroxilo, halógeno, o en donde dos sustituyentes alquilo adyacentes pueden formar un sistema de anillo o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman un anillo de imida de cinco miembros o de seis miembros,
- 5 a, b, c y d, independientemente uno de otro, son números enteros entre 0 y 3, preferiblemente entre 0 y 2,
n es un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 5,
- 10 Ar₁ es un radical aromático carbocíclico tetravalente o un radical aromático heterocíclico tetravalente con dos átomos de carbono carbonilo de un grupo imida unidos a dos átomos de carbono del anillo del grupo Ar₁ que forman, junto con el átomo de nitrógeno de la imida, un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros,
Ar₂ es un radical aromático carbocíclico bivalente o un radical aromático heterocíclico bivalente, y en donde los grupos Ar₁ y Ar₂, independientemente entre sí, están no sustituidos o están sustituidos con uno o más de alquilo, alcoxi, cicloalquilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, hidrocarbonarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, nitro, hidroxilo y/o halógeno.
- 15 Otros compuestos oligoméricos o poliméricos preferidos son aquellos, en donde X es un grupo divalente -CR¹R²- o -CO- y R¹ a R², independientemente uno de otro, son hidrógeno o alquilo, preferiblemente hidrógeno.
- 20 Aún otros compuestos oligoméricos o poliméricos preferidos son aquellos, en donde R⁹ es un enlace covalente, un grupo metileno o un grupo fenileno, y R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₆.
- Otro grupo de compuestos oligoméricos o poliméricos muy preferidos son aquellos en donde R⁹ es un enlace covalente o fenileno, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son hidrógeno o uno de R¹⁰, R¹¹ y R¹² es metilo y los otros dos son hidrógeno y X es metileno o carbonilo, o en donde R⁹ es un enlace covalente o metileno, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son hidrógeno o uno de R¹⁰, R¹¹ y R¹² es metilo y los otros dos son hidrógeno y X es -Si(CH₃)₂-, -P(O)(CH₃)-, -P(O)(OCH₃)-, -P(CH₃)-, -P(OCH₃)-, -S(O)- o -S(O)₂-.
- 25 Dependiendo del patrón de sustitución en los grupos Ar, el compuesto oligomérico o polimérico revela una reacción redox reversible que puede implicar a uno o más electrones en el intervalo de -1 a -2 V frente a Fc/Fc⁺.
- 30 Compuestos oligoméricos o poliméricos preferidos utilizados en esta invención contienen una mezcla de diferentes grupos Ar en una molécula y/o una mezcla de cadenas poliméricas que difieren entre sí al tener diferentes grupos Ar por molécula.
- Por ejemplo, un compuesto oligomérico o polimérico puede comprender grupos Ar no sustituidos, por ejemplo grupos fenileno no sustituidos y/o grupos naftileno no sustituidos, y además de estos grupos Ar sustituidos, por ejemplo, grupos fenileno sustituidos con halógeno y/o grupos naftileno sustituidos con halógeno, en una molécula.
- 35 O se puede utilizar una mezcla polimérica derivada, por ejemplo, de grupos Ar no sustituidos, por ejemplo, grupos fenileno no sustituidos y/o grupos naftileno no sustituidos, en un grupo de polímeros y derivados, por ejemplo, de grupos Ar sustituidos, por ejemplo, grupos fenileno sustituidos con halógeno y/o grupos naftileno sustituidos con halógeno, en otro grupo de polímeros.
- Los compuestos oligoméricos o poliméricos utilizados en esta invención tienen típicamente medias de peso molecular (media numérica) entre 1250 y 12500000 g/mol, preferiblemente entre 2500 y 15000 g/mol. El peso molecular está determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).
- 40 En general, el número de unidades recurrentes de fórmula I en los compuestos oligoméricos o poliméricos de esta invención está entre 5 y 50.000, preferiblemente entre 10 y 50.
- Los compuestos oligoméricos o poliméricos utilizados en esta invención pueden derivarse de diversas especies oligoméricas o poliméricas. La cadena principal oligomérica o polimérica se deriva - en el aspecto más amplio - de monómeros etilénicamente insaturados que a su vez están sustituidos con grupos colgantes seleccionados que llevan unidades de imida. La cadena principal oligomérica o polimérica puede ser un grupo colgante sustituido con poliacrilato, polimetacrilato, polinorborneno, polipropileno, polietileno, poliestireno, poliviniléter o una mezcla de dos o más especies.
- 45 Los compuestos oligoméricos o poliméricos utilizados en esta invención pueden ser homopolímeros, lo que significa que se derivan de un tipo de monómero, o pueden ser copolímeros, lo que significa que se derivan de dos o más tipos de monómeros. Si se utilizan dos o más monómeros, los compuestos oligoméricos o poliméricos de esta
- 50

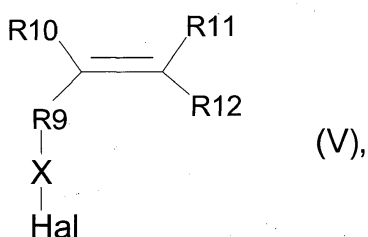
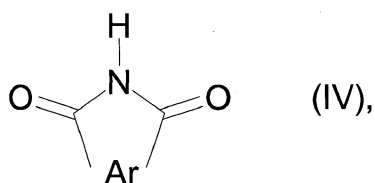
invención pueden contener las unidades recurrentes derivadas de un monómero en distribución estadística o unidades recurrentes derivadas de bloques de forma monomérica que están presentes en el compuesto oligomérico o polimérico.

5 Los compuestos oligoméricos o poliméricos utilizados en esta invención pueden ser polímeros lineales o pueden estar reticulados, por ejemplo, utilizando pequeñas cantidades de monómeros bifuncionales o de mayor funcionalidad durante la polimerización.

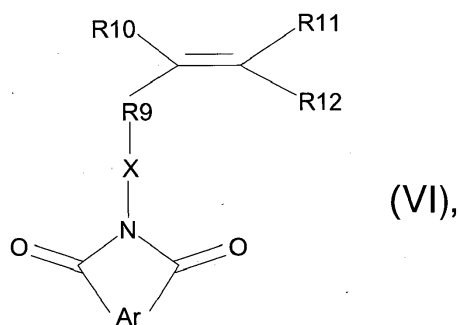
Los compuestos oligoméricos o poliméricos utilizados en esta invención se pueden preparar mediante un procedimiento simple utilizando equipo estándar y utilizando materiales de partida de fácil acceso.

10 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto oligomérico o polimérico que comprende al menos dos unidades estructurales de la fórmula I arriba definida, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:

i) hacer reaccionar un compuesto de fórmula IV con un compuesto de fórmula V



15 en presencia de una base y un compuesto de fórmula $(PC^+)_eAN^{e-}$ para dar como resultado un compuesto monomérico de fórmula VI



en donde

20 Ar, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y X tienen el significado definido anteriormente,

Hal es un átomo de halógeno,

PC⁺ es un catión seleccionado del grupo de $[NR^{17}R^{18}R^{19}R^{20}]^+$, $[PR^{17}R^{18}R^{19}R^{20}]^+$ y $[SbR^{17}R^{18}R^{19}R^{20}]^+$, siendo R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquil arilo o heteroarilo,

siendo AN^{e-} un anión e-valente, y

25 siendo e un número entero de 1 o 2, y

ii) someter el monómero de fórmula VI y opcionalmente otros monómeros copolimerizables con el mismo a condiciones de polimerización en los radicales, aniónica, catiónica o metalorgánica para dar como resultado un polímero que comprende unidades recurrentes de fórmula I arriba definida.

El monómero de fórmula VI se puede sintetizar en un sistema de reacción exento de disolvente que contiene una imida de fórmula IV sustituida o no sustituida y un compuesto halógeno de fórmula V, por ejemplo un haluro de alquilo o un haluro de ácido que contiene un grupo polimerizable etilénicamente insaturado, una base y un compuesto de fórmula $(PC^+)eAN^-$.

- 5 Imidas de fórmula IV son compuestos que tienen un anillo de imida de cinco miembros o de seis miembros que está conectado covalentemente con un sistema aromático. Ejemplos de imidas de fórmula IV son imida de ácido ftálico, imida del ácido naftalina-1,8-dicarboxílico, imida del ácido naftalina-1,2-dicarboxílico, imida del ácido naftalina-2,3-dicarboxílico, imida del ácido antraceno-1,2-dicarboxílico, imida del ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, imida del ácido antraceno-1,9-dicarboxílico, imida del ácido perileno-3,4-dicarboxílico e imidas oligoméricas con 1 a 10 unidades recurrentes derivadas de ácido piromelítico y de diamino benceno, o de ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico y de diamino benceno, o de ácido bifenil-3,3',4,4'-tetracarboxílico y de diamino benceno, o de ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico y de diamino benceno, o de los correspondientes oligómeros, utilizando 4,4'-diaminobifenilo y/o 4,4'-diaminodifeniléter y/o 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de o además de diamino benceno y los correspondientes derivados mono- y di-fluoro-sustituídos de estas imidas.
- 10
- 15 El compuesto halógeno de fórmula V es preferiblemente bromuro o el más preferido es un cloruro.

Dependiendo de la naturaleza del grupo X, el compuesto de fórmula V puede ser

- un haluro de alqueno etilénicamente insaturado, preferiblemente cloruro de vinilo o cloruro de alilo; o
 - un haluro de cicloalqueno etilénicamente insaturado, preferiblemente 5-(clorometil)-biciclo[2.2.1]hept-2-eno o 5,6-bis(clorometil)biciclo[2.2.1]hept-2-eno; o
 - un haluro de bencilo etilénicamente insaturado, lo más preferiblemente un cloruro de vinil bencilo; o
 - un haluro de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un cloruro de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, lo más preferido es un cloruro de ácido acrílico, un cloruro de ácido metacrílico o un cloruro de ácido norborneno carboxílico; o
 - un haluro de sililo con un grupo etilénicamente insaturado, preferiblemente un cloruro de dimetilvinil-sililo o un cloruro de dimetil-alil-sililo; o
 - una halógeno fosfina $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-PR^7Hal$, preferiblemente un haluro de vinilfosfina o un haluro de alilfosfina, lo más preferido un cloruro de vinilfosfina o un cloruro de alilfosfina; o
 - un óxido de fosfina halogenado $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-P(O)R^6Hal$, preferiblemente un oxihaluro de vinilfosfina o un oxihaluro de alilfosfina, lo más preferido un oxicloruro de vinilfosfina o un oxicloruro de alilfosfina; o
 - un halógeno fosfinito $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-P(OR^6)Hal$, preferiblemente un haluro de vinilfosfinito o un haluro de alilfosfinito, lo más preferido un cloruro de vinilfosfinito o un cloruro de alilfosfinito; o
 - un haluro de ácido fosfínico $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-P(O)(OR^6)Hal$, preferiblemente un haluro de ácido vinilfosfínico o un haluro de ácido alilfosfínico, lo más preferido un cloruro de ácido vinilfosfínico o un cloruro de ácido alilfosfínico; o
 - un haluro de ácido sulfínico $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-S(O)Hal$, preferiblemente un haluro de ácido vinilsulfínico o un haluro de ácido alilsulfínico, lo más preferido un cloruro de ácido vinilsulfínico o un cloruro de ácido alilsulfínico; o
 - un haluro de ácido sulfónico $R^{11}R^{12}C=CR^{10}-R^9-S(O)_2Hal$, preferiblemente un haluro de ácido vinilsulfónico o un haluro de ácido alilsulfónico, lo más preferido un cloruro de ácido vinilsulfónico o un cloruro de ácido alilsulfónico.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40

En estas fórmulas, los grupos R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} tienen los significados definidos anteriormente y Hal es un átomo de halógeno.

- 45 Los compuestos de fórmulas IV y V están fácilmente disponibles y se pueden producir utilizando técnicas de síntesis estándares de química orgánica. Algunos de estos compuestos están disponibles comercialmente.

Como base se puede utilizar cualquier compuesto que sea capaz de reaccionar, en condiciones de reacción, con el nitrógeno hidrógeno de la imida de fórmula IV para formar la sal de imida correspondiente. De este modo, el grupo imida -NH- se transforma en un grupo $-N^+K^+$ y la base K^+An^- se transforma en el correspondiente compuesto de hidrógeno HAn^- , en donde K^+ es el catión de la base y An^- es el anión de la base. Ejemplos de bases son carbonatos inorgánicos, hidróxidos inorgánicos, hidrógeno-carbonatos inorgánicos, preferiblemente carbonatos, hidrógeno-carbonatos e hidróxidos de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos, los más preferidos carbonatos, hidrógeno-carbonatos e hidróxidos de sodio y potasio.

50

- Los compuestos de fórmula $(PC^+)_eAN^e$ son típicamente compuestos iónicos que también pueden utilizarse como catalizadores en reacciones de transferencia de fase. Estos compuestos pueden seleccionarse del grupo de sales de amonio, de sales de fosfonio y de sales de antimonio. Ejemplos de estos compuestos son haluros o pseudo-haluros de mono-, di-, tri- o tetra-alquilamonio, haluros o pseudohaluros de mono-, di-, tri- o tetra-alquifosfonio y haluros o pseudohaluros de mono-, di-, tri- o tetra-alquilantimonio. Se pueden utilizar cualesquiera aniones AN^e , preferiblemente aniones de bivalentes y los más preferidos aniones monovalentes. Se pueden utilizar aniones inorgánicos, tales como aniones haluro o aniones pseudohaluro, o aniones orgánicos, tales como aniones alquilsulfonato, aniones perfluoroalquilsulfonato, aniones carboxilato o aniones perfluorocarboxilato.
- 5
- Ejemplos de los compuestos más preferidos de fórmula $(PC^+)_eAN^e$ son sales tetraalquilamonio, tales como sales de tetrabutilamonio, sales de tetraetilamonio y sales de tetraoctilamonio, con diferentes aniones, tales como con flúor, bromo, cloro, yodo o triflato.
- 10
- La reacción de compuestos de fórmulas IV y V se puede llevar a cabo en solución, dispersión, suspensión de compuestos de fórmulas IV y V o en una mezcla de dichos compuestos sin adyuvantes (además de la base y el compuesto de fórmula $(PC^+)_eAN^e$).
- 15
- Disolventes, dispersantes o agentes de suspensión, si están presentes, deben elegirse para evitar reacciones secundarias, por ejemplo, para evitar reacciones de haluros con dichos disolventes, dispersantes o agentes de suspensión.
- Dispositivos para llevar a cabo la reacción entre compuestos de fórmulas IV y V son bien conocidos en la técnica. Se puede utilizar cualquier tipo de dispositivo de combinación o mezcladura. Ejemplos de los mismos son mezcladores, molinos, morteros o extrusoras. Preferiblemente, como un dispositivo de combinación se utiliza un molino de bolas.
- 20
- En una realización preferida de la invención, la reacción entre compuestos de fórmulas IV y V se lleva a cabo en sustancia, por lo tanto solo están presentes dichos compuestos y dicha base y dicho compuesto de fórmula $(PC^+)_eAN^e$. En esta realización preferida, la reacción se lleva a cabo en un molino de bolas o en un mortero. Esta realización es fácil de implementar y se puede utilizar equipo fácilmente disponible.
- 25
- El tiempo de combinación de los compuestos de fórmulas IV y V es típicamente entre 1 minuto y 1 hora, preferiblemente entre 1 y 30 minutos. El tiempo total de reacción es típicamente entre 5 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas.
- La temperatura de reacción durante el tiempo de reacción está típicamente entre 10°C y 100°C, preferiblemente entre 20°C y 50°C.
- 30
- Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se filtra opcionalmente para separar de los componentes líquidos y la mezcla de reacción sólida se lava con un disolvente apropiado para separar las sales inorgánicas. El disolvente puede seleccionarse de un grupo que consiste en disolventes orgánicos e inorgánicos práticos, tales como agua, alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol e isopropanol, o ácidos carboxílicos inferiores, tales como ácido fórmico o ácido acético.
- 35
- En un procedimiento preferido, Hal es cloro, PC^+ es un catión $[NR^{17}R^{18}R^{19}R^{20}]^+$, siendo R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} , independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo, siendo al menos uno de los grupos R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} alquilo, AN^e es un anión halógeno, preferiblemente un anión cloruro, e es 1, y
- 40
- la base se selecciona del grupo de hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos.
- En una versión muy preferida, el procedimiento se realiza en ausencia de cualquier disolvente en un dispositivo de mezcladura, en un molino de bolas o en una extrusora.
- Después de que se haya producido el monómero de fórmula VI, los compuestos poliméricos que comprenden unidades de fórmula I se producen por polimerización utilizando una técnica de polimerización apropiada. Ejemplos de técnicas de polimerización son la polimerización en masa (sustancia), la polimerización en emulsión, la polimerización en suspensión, la polimerización por precipitación y la polimerización en solución. El experto en la técnica es consciente de estas técnicas de polimerización. La polimerización puede producirse como polimerización en los radicales libres, como polimerización de adición aniónica, como polimerización de transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible (RAFT), como polimerización en los radicales de transferencia atómica (ATRP), como polimerización mediada por nitróxido (NMP), como polimerización de radicales mediada por cobalto (CMRP), como polimerización por adición catiónica o como polimerización mediada por un catalizador metalo-orgánico, tal
- 45
- 50

como polimerización utilizando catalizadores de Ziegler-Natta o utilizando catalizadores de metaloceno. El experto en la técnica conoce bien estos métodos de polimerización y las medidas necesarias para llevar a cabo tales métodos de polimerización.

5 Para la polimerización en los radicales libres, por ejemplo, se necesita un compuesto iniciador adecuado, por ejemplo, una fuente de radicales, tal como un peróxido orgánico, un hidroperóxido orgánico, un sistema redox generador de radicales o un compuesto azo, tal como el azo-bis-(isobutironitrilo) (AIBN).

Preferiblemente, la polimerización de los monómeros de fórmula VI se realiza como polimerización en los radicales libres en un disolvente o en ausencia de un disolvente utilizando un compuesto iniciador.

10 Preferiblemente, en la reacción de polimerización para la fabricación de los compuestos oligoméricos o poliméricos que contienen unidades de fórmula I, se utilizan diferentes monómeros de fórmula VI. Esto permite producir un compuesto oligomérico o polimérico con un potencial redox predeterminado.

Además del o de los monómeros de fórmula VI, en la reacción de polimerización se pueden utilizar otros monómeros copolimerizables con dicho o dichos monómeros. Ejemplos de monómeros de este tipo son compuestos etilénicamente insaturados diferentes de los monómeros de fórmula VI.

15 Estos otros monómeros pueden ser

- alfa-olefinas, tales como etileno, propileno o 1-buteno,
- ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico,
- ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, tal como ácido vinilsulfónico,
- 20 - ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como los ésteres metílicos o los ésteres etílicos de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados definidos anteriormente,
- ésteres alquílicos de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, tales como el éster metílico o el éster etílico del ácido vinilsulfónico,
- 25 - amidas del ácido carboxílico etilénicamente insaturadas, tales como las amidas de los ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente arriba definidos,
- sistemas vinilaromáticos, tal como estireno, o
- sistemas bi- o poli-cíclicos insaturados, tal como norborneno.

30 El compuesto oligomérico o polimérico que comprende unidades de fórmula I utilizado en la invención se puede utilizar como materiales redox-activos en medios de almacenamiento de energía eléctrica. Dependiendo del contra-electrodo, el compuesto oligomérico o polimérico de esta invención se puede utilizar en un cátodo o en un ánodo. Sin estar ligado a una teoría, se cree que los anillos de polimida en el material oligomérico o polimérico pueden cargarse con electrones que se deslocalizan a través del anillo de imida y se estabilizan por el sistema aromático que forma parte del anillo de imida. Sorprendentemente, el material oligomérico o polimérico de la invención se puede cargar y descargar durante numerosos ciclos sin ninguna degradación esencial del material.

35 La invención también se refiere a un electrodo que comprende el compuesto oligomérico o polímero definido anteriormente que comprende unidades de fórmula I en combinación con un material eléctricamente conductor y, opcionalmente, en combinación con un agente aglutinante.

40 Materiales eléctricamente conductores que pueden utilizarse en combinación con el material oligomérico o polimérico de la invención pueden ser conductores o semiconductores metálicos. Típicamente, el material eléctricamente conductor tiene una conductividad eléctrica superior a 1×10^6 S/m, preferiblemente dentro del intervalo de 3×10^6 y 1×10^7 S/m.

45 Ejemplos de materiales eléctricamente conductores son metales, tales como cobre, plata, hierro, níquel, cromo u oro, semiconductores inorgánicos, tales como arseniuro de silicio, germanio y galio, materiales que contienen carbono eléctricamente conductores y eléctricamente semiconductores, tales como grafito, grafema, fullerenos, negro de humo, polipirroles, politiofenos, polifenilenos, polipirenos, poliazulenos, polinaftilenos, policarbazoles, poliindoles, poliazepinas, polianilinas, poli(sulfuros de fenileno), poliacetilenos y poli(p-fenileno vinileno).

Ejemplos de agentes aglutinantes son poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, poliimidias, poliacrilatos, poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), policarbonatos, poliolefinas, celulosa y sus derivados y dextranos.

Los electrodos de la presente invención que comprenden los materiales oligoméricos o poliméricos se pueden utilizar en diferentes dispositivos de almacenamiento para energía eléctrica. Ejemplos de ello son baterías, celdas de flujo redox, celdas de combustible o condensadores.

- 5 La invención también se refiere al uso de los compuestos oligoméricos o poliméricos que comprenden unidades de fórmula I como un material eléctricamente activo en baterías, en celdas de flujo redox, en celdas de combustible o en condensadores.

En lo que sigue se describe la aplicación del material eléctricamente redox-activo de esta invención en la formación de baterías orgánicas de metal. Sin embargo, este es solo un ejemplo de uso. El material puede utilizarse alternativamente en otros sistemas de almacenamiento de energía.

- 10 Como ejemplo de una batería orgánica de metal, se describe un dispositivo que comprende el material eléctricamente redox-activo oligomérico o polimérico de esta invención como un material de cátodo.

- 15 El dispositivo consta de 4 capas. Las capas 1 y 2 forman el cátodo. En este documento, la capa 1 actúa como un colector de corriente y puede seleccionarse de un grupo que consiste en una lámina de grafito, una lámina de aluminio, óxido de indio-estaño (ITO) sobre vidrio/PET (poli(tereftalato de etileno)) o un compuesto polimérico u oligomérico eléctricamente conductor. La capa 2 es un material compuesto que consiste en el material eléctricamente activo oligomérico o polimérico de esta invención, (adicionalmente pero no necesario) de un aditivo conductor y de un aditivo de unión.

El aditivo conductor puede seleccionarse de un grupo que consiste en materiales de carbono tales como grafito, nanofibras de carbono, grafeno o negro de carbono.

- 20 El aditivo de unión se puede seleccionar de un grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), poli(cloruro de vinilo) (PVC) o derivados de celulosa tales como éteres o ésteres de celulosa. La relación de los componentes en el material compuesto puede variar dentro de amplios límites.

La capa 3 consiste en un electrolito que puede seleccionarse para que sea un líquido o un material conductor de iones, oligomérico o polimérico.

- 25 Si el electrolito se selecciona para que sea líquido, éste puede consistir en una mezcla de un disolvente polar o aprótico y una sal conductora. El disolvente se puede seleccionar de un grupo que consiste en acetonitrilo, carbonato orgánico, dimetilformamida, dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP), tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, ciclopentil-metiléter, 1,3-dioxolano, 1,2-dimetoxietano, agua y dimetilsulfóxido.

- 30 La sal conductora puede seleccionarse de un grupo que comprende un catión metálico M^{e+} y un anión An^f de fórmula $(M^{e+})_a(An^f)_b$, en donde e y f son números enteros correspondientes a la valencia de M y An, a y b son números enteros que representan la constitución molecular de la sal, siendo el producto de $e \cdot b$ igual al producto de $f \cdot a$, en donde An puede seleccionarse de un grupo que consiste en perclorato, clorato, haluro, pseudohaluro, carboxilato y sulfonato y M puede seleccionarse del metal utilizado en la capa 4.

La capa 4 puede ser una lámina metálica. El metal se puede seleccionar de Li, Na, K, Mg y Ca.

- 35 Como otro ejemplo de una batería totalmente orgánica, se describe un dispositivo que comprende el material eléctricamente activo oligomérico o polimérico de esta invención como un material de ánodo.

El dispositivo consta de 5 capas.

- 40 Las capas 1 y 2 forman el cátodo. La capa 1 actúa como un colector de corriente y puede seleccionarse de un grupo que consiste en lámina de grafito, lámina de aluminio, ITO sobre vidrio/PET o un compuesto oligomérico o polimérico eléctricamente conductor.

- 45 La capa 2 es un material compuesto que consiste en un polímero redox-activo con un potencial redox más alto que el polímero descrito en esta invención, un aditivo conductor y un aditivo de unión. El aditivo conductor se puede seleccionar de un grupo que consiste en materiales de carbono tales como grafeno, grafito, nanofibras de carbono o negro de carbono. El aditivo de unión puede seleccionarse de un grupo que consiste en PVdF, PVC o derivados de celulosa. La relación de los componentes en el material compuesto puede variar dentro de amplios límites. Un ejemplo de este polímero redox-activo es poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi-metacrilato) (PTMA).

La capa 3 consiste en un electrolito que puede seleccionarse para que sea un líquido o un material polimérico conductor de iones.

5 Si el electrolito se selecciona para que sea líquido, éste puede consistir en una mezcla de un disolvente polar aprótico y una sal conductora. El disolvente se puede seleccionar de un grupo que consiste en acetonitrilo, carbonato orgánico, dimetilformamida, dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP), tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, ciclopentil-metiléter, 1,3-dioxolano, 1,2-dimetoxietano, agua y dimetilsulfóxido.

10 La capa 4 es un material compuesto que consiste en un material polimérico redox-activo de acuerdo con la invención, un aditivo conductor y un aditivo de unión. El aditivo conductor se puede seleccionar de un grupo que consiste en materiales de carbono, tales como grafeno, grafito, nanofibras de carbono o negro de carbono. El aditivo de unión puede seleccionarse de un grupo que consiste en PVdF, PVC o derivados de celulosa. La relación de los componentes en el material compuesto puede variar dentro de amplios límites.

La capa 5 actúa como un colector de corriente y puede seleccionarse de un grupo que consiste en lámina de grafito, lámina de aluminio, ITO sobre vidrio o un compuesto polimérico eléctricamente conductor.

Los siguientes Ejemplos pretenden ilustrar la invención, sin limitar la misma.

15 Ejemplo 1: Síntesis de 5-metil-2-(4-vinilbencil)isoindolina-1,3-diona

20 0,5 g de 4-metilftalimida (3,10 mmol), 0,53 mL de cloruro de 4-vinilbencilo (3,72 mmol, 1,2 eq), 100 mg de bromuro de tetra-n-butilamonio (0,31 mmol) y 1,29 g de carbonato de potasio (9,30 mmol, 3 eq) se mezclaron durante 5 min con mano de mortero en un mortero. Después de dejar reposar durante 1 h a temperatura ambiente, se añadió agua (50 mL) a la mezcla y la suspensión se filtró. El filtrado se lavó con agua (50 mL) y metanol (50 mL) y se secó en vacío para proporcionar 0,75 g de 4-metil-2-(4-vinilbencil)isoindolina-1,3-diona (87%) en forma de un polvo amarillo pálido.

Ejemplo 2: Síntesis de poli(5-metil-2-(4-vinilbencil)isoindolina-1,3-diona)

25 711 mg de 5-metil-2-(4-vinilbencil)isoindolina-1,3-diona (2,56 mmol) y 8,42 mg de AIBN (0,05 mmol, 0,02 eq) se disolvieron en THF desgasificado. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a 75 °C y luego se vertió en éter. El precipitado se filtró y después de re-precipitación en éter frío se obtuvieron 680 mg de polímero (86%) en forma de un polvo blanco (SEC, DMAc: M_n 9.500 g/mol PS estándar).

Ejemplo 3: Preparación del electrodo

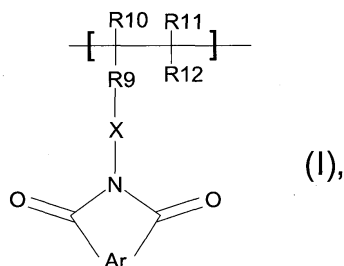
30 El electrodo de polímero/nanocompuesto de carbono se preparó recubriendo aproximadamente 0,6 mg de una suspensión del polímero (5,47 mg), fibras de carbono crecidas en obleas (VGCF) (85 mg) y PVdF (10 mg) en NMP (1 mL) sobre una lámina de grafito (1 cm²) y se dejó que el NMP se evaporara a 40°C en vacío durante 12 h para dar la capa compuesta de polímero/carbono de un espesor de 20-50 nm con una relación de polímero/VGCF/PVdF (5/85/10).

Ejemplo 4: Fabricación y caracterización de celdas de ensayo:

35 Se fabricó una celda de moneda emparedando la capa de electrodo de perclorato de tetrabutilamonio (TBAClO₄) 0,1 M en acetonitrilo con un material compuesto de nanofibras de carbono polimérico y un material compuesto de nanofibras de carbono PTMA recubierto sobre una lámina de grafito como cátodo con una composición de PTMA/VGCF/PVdF = 5/85/10 (p/p/p), utilizando una película separadora (protector de celda n° 2400 de Holsten Co.) bajo una atmósfera de argón. La cantidad del ánodo y material activo del cátodo se ajustó para obtener capacidades iguales. El comportamiento en ciclos de estas celdas se examinó mediante ciclos galvanostáticos de descarga de
40 carga repetidos a densidades de corriente diferentes. Estos experimentos se realizaron típicamente a 10°C. Después de 250 ciclos, la capacidad se mantuvo en 90% de la capacidad original.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo que comprende un material eléctricamente conductor en combinación con un compuesto oligomérico o polimérico que comprende al menos dos unidades estructurales de fórmula I



5 en calidad de material redox-activo, en donde

Ar es un radical aromático carbocíclico o un radical aromático heterocíclico, estando los dos átomos de carbono del carbonilo unidos a dos átomos de carbono del anillo del grupo Ar que forman, junto con el átomo de nitrógeno de la imida, un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros,

10 X es un grupo divalente seleccionado de $-CR^1R^2-$, $-CO-$, $-SiR^3R^4-$, $-P(O)R^5-$, $-P(O)(OR^6)-$, $-PR^7-$, $-P(OR^8)-$, $-S(O)-$ o $-S(O)_2-$,

R^1 a R^8 , independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o heteroarilo,

R^9 es un grupo hidrocarbonado divalente o un enlace covalente, y

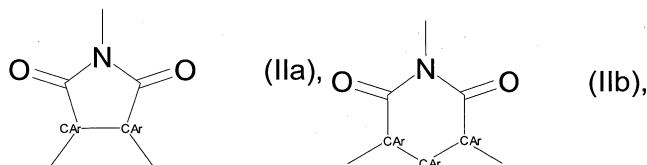
15 R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 o R^{10} y R^{11} o R^{10} y R^{12} , junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo cicloalifático o un sistema alifático bicíclico.

2. Un electrodo de la reivindicación 1, en donde Ar es un radical aromático carbocíclico que tiene uno a seis anillos aromáticos que están conectados mediante enlaces covalentes o a través de grupos puente divalentes o que están condensados entre sí y cuyos radicales aromáticos están no sustituidos o están sustituidos con uno o más de alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo, hidrocarboncarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, amino, nitro, ciano, hidroxilo, halógeno, o en donde dos sustituyentes alquilo adyacentes pueden formar un sistema de anillo, o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman un anillo de imida de cinco miembros o de seis miembros.

20

3. Un electrodo de la reivindicación 1, en donde el grupo imida de cinco miembros es un grupo de fórmula IIa y el grupo imida de seis miembros es un grupo de fórmula IIb, siendo los átomos de CAr átomos de C que forman parte de un anillo aromático carbocíclico o parte de un anillo aromático heterocíclico

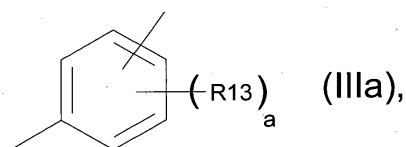
25

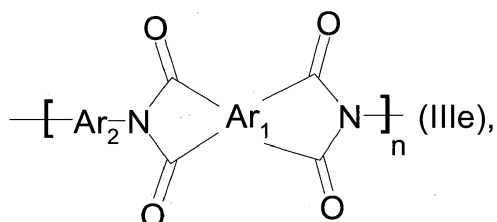
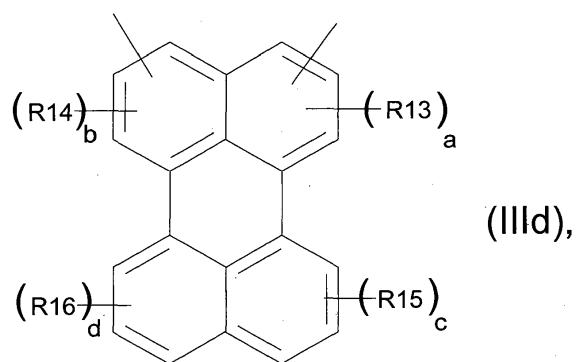
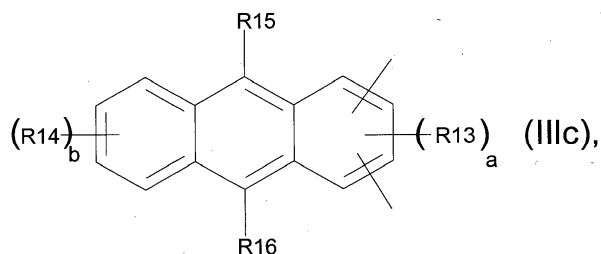
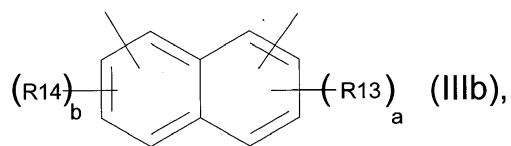


4. Un electrodo de la reivindicación 1, en donde Ar es fenileno, naftileno, antracileno o un sistema aromático condensado que comprende al menos cuatro anillos aromáticos carbocíclicos, cuyos grupos Ar no están sustituidos o están sustituidos con uno a cuatro grupos seleccionados de alquilo, alcoxi, hidrocarburo, carboxilo, éster carboxílico, nitro y/o halógeno, o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman uno o más anillos de imida además del anillo de imida de fórmula I.

30

5. Un electrodo de la reivindicación 4, en donde Ar es un grupo de fórmula IIIa, IIIb, IIIc, IIId o IIle





en donde el enlace covalente en el grupo IIIa está en la posición 2, 3 o 4 con relación al otro enlace covalente,
 los enlaces covalentes en el grupo IIIb están en la posición 1, 2 o en la posición 2, 3 o en la posición 1,8,

los enlaces covalentes en el grupo IIIc están en la posición 1, 2 o en la posición 2, 3,

los enlaces covalentes en el grupo IIIId están en la posición 1, 2 o en la posición 3, 4,

los grupos imida, junto con dos átomos de carbono en el anillo en Ar₁, forman cada uno un anillo de cinco miembros o de seis miembros,

R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo, alcoxi, cicloalquilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, hidrocarbonarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, nitro, hidroxilo, halógeno, o en donde dos sustituyentes alquilo adyacentes pueden formar un sistema de anillo o en donde dos grupos carbonilo adyacentes, junto con un átomo de nitrógeno, forman un anillo de imida de cinco miembros o de seis miembros,

a, b, c y d, independientemente uno de otro, son números enteros entre 0 y 3, preferiblemente entre 0 y 2,

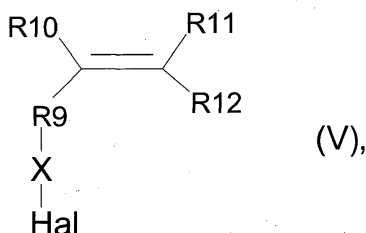
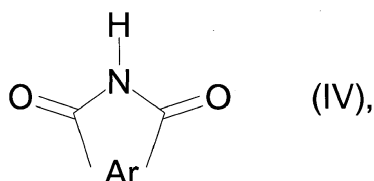
n es un número entero entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 5,

Ar₁ es un radical aromático carbocíclico tetravalente o un radical aromático heterocíclico tetravalente con dos átomos de carbono carbonilo de un grupo imida unidos a dos átomos de carbono del anillo del grupo Ar₁ que forman, junto con el átomo de nitrógeno de la imida, un anillo de cinco miembros o un anillo de seis miembros,

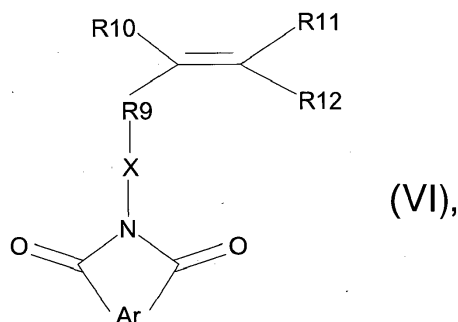
Ar₂ es un radical aromático carbocíclico bivalente o un radical aromático heterocíclico bivalente, y en donde

los grupos Ar₁ y Ar₂, independientemente entre sí, están no sustituidos o están sustituidos con uno o más de alquilo, alcoxi, cicloalquilo, aralquilo, arilo, heteroarilo, hidrocarbonarbonilo, carboxilo, éster del ácido carboxílico, amida del ácido carboxílico, nitro, hidroxilo y/o halógeno.

- 5 6. Un electrodo de la reivindicación 1, en donde X es un grupo divalente -CR¹R²- o -CO- y R¹ a R², independientemente uno de otro, son hidrógeno o alquilo, preferiblemente hidrógeno.
7. Un electrodo de la reivindicación 1, en donde R⁹ es un enlace covalente, un grupo metileno o un grupo fenileno, y R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C₁-C₆.
8. Un electrodo de la reivindicación 7, en donde R⁹ es un enlace covalente o fenileno, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son hidrógeno o uno de R¹⁰, R¹¹ y R¹² es metilo y los otros dos son hidrógeno y X es metileno o carbonilo.
- 10 9. Un electrodo de la reivindicación 7, en donde R⁹ es un enlace covalente o metileno, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son hidrógeno o uno de R¹⁰, R¹¹ y R¹² es metilo y los otros dos son hidrógeno y X es -Si(CH₃)₂-, -P(O)(CH₃)-, -P(O)(OCH₃)-, -P(CH₃)-, -P(OCH₃)-, -S(O)- o -S(O)₂-.
10. Un procedimiento para preparar un compuesto oligomérico o polimérico que comprende al menos dos unidades estructurales de la fórmula I según se definen en la reivindicación 1, que comprende
- 15 i) la reacción de un compuesto de fórmula IV con un compuesto de fórmula V



- 20 en presencia de una base y un catalizador de fórmula (PC⁺)_eAN^{e-} para dar como resultado un compuesto monomérico de fórmula VI



- en donde
- Ar, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y X tienen el significado definido en la reivindicación 1, Hal es un átomo de halógeno,
- 25 PC⁺ es un catión seleccionado del grupo de [NR¹⁷R¹⁸R¹⁹R²⁰]⁺, [PR¹⁷R¹⁸R¹⁹R²⁰]⁺ y [SbR¹⁷R¹⁸R¹⁹R²⁰]⁺, siendo R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquil arilo o heteroarilo, siendo AN^{e-} un anión e-valente, y

siendo e un número entero de 1 o 2, y

ii) someter el monómero de fórmula VI y opcionalmente otros monómeros copolimerizables con el mismo a condiciones de polimerización en los radicales, aniónica, catiónica o metalorgánica para dar como resultado un polímero que comprende unidades recurrentes de fórmula I de la reivindicación 1.

- 5 11. Un procedimiento de la reivindicación 10, en el que Hal es cloro, PC⁺ es un catión [NR¹⁷R¹⁸R¹⁹R²⁰]⁺, siendo R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo, siendo al menos uno de los grupos R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ alquilo, AN^{e-} es un anión halógeno, preferiblemente un anión cloruro, e es 1, y
- 10 la base se selecciona del grupo de hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos.
12. Un procedimiento de la reivindicación 10, en el que el procedimiento se realiza en ausencia de cualquier disolvente en un dispositivo de mezclado, en un molino de bolas o en una extrusora.
- 15 13. Un procedimiento de la reivindicación 10, en el que la polimerización de los monómeros de fórmula VI se realiza como polimerización en los radicales libres en un disolvente o en ausencia de un disolvente utilizando un compuesto iniciador.
14. Un procedimiento de la reivindicación 10, en el que en la reacción de polimerización para la fabricación de los compuestos oligoméricos o poliméricos que contienen unidades de fórmula I de la reivindicación 1, se utilizan diferentes monómeros de fórmula VI.
- 20 15. Un electrodo de la reivindicación 1, que comprende, además, un agente aglutinante.
16. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 15, en donde el compuesto oligomérico o polimérico de la reivindicación 1 se utiliza en combinación con un metal, un material inorgánico semiconductor o un material orgánico eléctricamente conductor o semiconductor.
- 25 17. Uso del compuesto oligomérico o polimérico que comprende al menos dos unidades estructurales de fórmula I de la reivindicación 1 como un material redox-activo en medios de almacenamiento para energía eléctrica.
18. Uso de la reivindicación 17, en donde los medios de almacenamiento para energía eléctrica son una batería, una celda de flujo redox, una celda de combustible o un condensador.